

7440-25-7, Tantalum, uses and miscellaneous 7440-27-9, Terbium, uses and miscellaneous  
 7440-29-1, Thorium, uses and miscellaneous 7440-32-6, Titanium, uses and miscellaneous  
 7440-33-7, Tungsten, uses and miscellaneous 7440-45-1, Cerium, uses and miscellaneous  
 7440-47-3, Chromium, uses and miscellaneous 7440-48-4, Cobalt, uses and miscellaneous  
 7440-53-1, Europium, uses and miscellaneous 7440-54-2, Gadolinium, uses and miscellaneous  
 7440-60-0, Holmium, uses and miscellaneous 7440-62-2, Vanadium, uses and miscellaneous  
 7440-64-4, Ytterbium, uses and miscellaneous 7440-67-7, Zirconium, uses and miscellaneous

RL: USES (Uses)

(sintering of powd. mixts. contg., reaction, for composite ceramics having multiple functional applications)

L12 ANSWER 4 OF 6 CA COPYRIGHT 1997 ACS  
 AN 110:9659 CA  
 TI Antistatic \*\*\*thermoplastic\*\*\* \*\*\*polymer\*\*\* compositions  
 containing conductors and dielectrics  
 IN Oshida, Masahiro  
 PA Teijin Ltd., Japan  
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 5 pp.  
 CODEN: JKXXAF  
 PI JP 63202663 A2 880822 Showa  
 AI JP 87-33488 870218  
 DT Patent  
 LA Japanese  
 IC ICM C08L101-00  
 ICS C08K003-10; D01F001-09; D01F001-10; D01F006-92  
 CC 40-2 (Textiles and Fibers)  
 AB Antistatic compns. contain \*\*\*fiber\*\*\* -forming thermoplastics  
 100, elec. conductive \*\*\*particles\*\*\* 1-10, and strongly dielec.  
 \*\*\*particles\*\*\* 0.1-1 part. Di-Me terephthalate 100, ethylene  
 glycol 70, and Mn acetate 0.025 part were mixed for 90 min with  
 removal of the MeOH-of-reaction under heating, mixed with 0.015 part  
 H3PO3 and 0.041 part Sb2O3 at 285.degree. for 110 min in vacuo,  
 mixed with 5 parts TiO2 coated with Sb-doped SnO2 and 0.5 part Ba  
 titanate (I), pelletized, spun at 290.degree., and stretched at  
 85.degree. to give a 150 denier/48 filament \*\*\*fiber\*\*\* with  
 excellent spinnability. A fabric prepd. from the \*\*\*fiber\*\*\*  
 showed antistatic property (half-life, when loaded with 1 kV) 1.2 s  
 and 1.5 s at relative humidity 60% and 20%, resp., vs. both >60 s,  
 in the absence of Sb-doped SnO2-coated TiO2 and I.  
 ST antistatic thermoplastic \*\*\*fiber\*\*\* ; PET \*\*\*fiber\*\*\*  
 antistatic tin oxide; \*\*\*barium\*\*\* \*\*\*titanate\*\*\* antistatic  
 PET \*\*\*fiber\*\*\* ; polyester fabric antistatic; antimony doped tin  
 oxide antistatic  
 IT Polyester \*\*\*fibers\*\*\* , uses and miscellaneous  
 RL: USES (Uses)  
 (antistatic, contg. elec. conductors and dielec. compds.)  
 IT Antistatic agents  
 (elec. conductors and dielects., for thermoplastic \*\*\*fibers\*\*\*  
 )  
 IT Electric conductors  
 ( \*\*\*fibers\*\*\* contg. dielec. compds. and, for antistatic  
 property)  
 IT Electric insulators and Dielectrics  
 ( \*\*\*fibers\*\*\* contg. elec. conductors and, for antistatic  
 property)

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭63-202663

⑬ Int. Cl.

C 08 L 101/00  
C 08 K 3/10  
D 01 F 1/09  
1/10  
6/92

識別記号

LSY  
KAC

庁内整理番号

7445-4J  
6845-4J  
6791-4L  
6791-4L  
R-6791-4L  
M-6791-4L  
6791-4L

⑭ 公開 昭和63年(1988) 8月22日

301

305

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 制電性熱可塑性重合体組成物

⑯ 特 願 昭62-33488

⑰ 出 願 昭62(1987) 2月18日

⑱ 発 明 者 押 田 正 博 愛媛県松山市北吉田町77番地 帝人株式会社松山工場内  
⑲ 出 願 人 帝 人 株 式 会 社 大阪府大阪市東区南本町1丁目11番地  
⑳ 代 理 人 弁理士 前田 純博

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

制電性熱可塑性重合体組成物

## 2. 特許請求の範囲

線維形成性熱可塑性重合体100重量部に、  
導電性粒子1～10重量部及び焼結電体粒子  
0.1～1重量部を配合してなる制電性熱可塑性  
重合体組成物。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〈技術分野〉

本発明は低湿度状態においても制電性に優れ、  
且つ容易に線維等の成形物に成形できる制電性  
熱可塑性重合体組成物に関する。

## 〈従来技術〉

ポリエチレンテレフタレートやポリブチレン  
テレフタレートの如きポリエステル、ナイロン  
6やナイロン66の如きポリアミド、ポリエチ  
レンやポリプロピレンの如きポリオレフィン等  
の線維形成性熱可塑性重合体は種々の優れた特

性を有しているため、線維等に広く使用されて  
いる。

しかしながら、かかる重合体は静電気を帯び  
易いため製糸時、加工時、使用時等において種  
々のトラブルを発生する欠点がある。

従来より、この欠点を解決するため種々の方  
法が提案されている。例えば、ポリオキシエチ  
レングリコール等のノニオン系界面活性剤やア  
ルキルスルホン酸ソーダ等のカチオン系界面活  
性剤をポリエステルに配合する方法が知られて  
いる。しかしながら、これらの方法はいずれも  
線維表面を親水化して吸湿率をあげ、吸湿水分  
に基ついて表面電気抵抗を下げて静電気の漏洩  
を大きくし、静電気の蓄積を防ぐ方法であるた  
め、低湿度条件下で吸湿水分量が減少するとその  
制電性能が大いに低下するという大きな欠点を  
有する。

## 〈発明の目的〉

本発明の目的は、低湿度状態においても優れ  
た制電性を有する制電性熱可塑性重合体組成物

を提供することにある。

#### (発明の構成)

本発明者は、前記目的を達成せんとして鋭意研究した結果、熱可塑性重合体に導電性粒子と強誘電体粒子とを夫々特定量配合すれば、重合体という絶縁体を通して（絶縁を破壊して）、重合体中の導電性粒子との間にコロナ放電が効率よく生起されるため、低湿度状態においても優れた制電性を有することを見い出し、本発明を完成するに至つた。

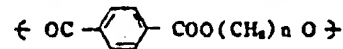
即ち、本発明は、繊維形成性熱可塑性重合体100重量部に、導電性粒子1～10重量部及び強誘電体粒子0.1～1重量部を配合してなる制電性ポリエステル組成物に係るものである。

本発明の組成物の基体となる重合体は繊維形成性のものであれば任意であるが、ナイロンー6、ナイロンー6,6、ナイロンー12等のポリアミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル、ポリプロピレンなどのポリオレフィン、アクリル系

かしてテレフタル酸のグリコールエステル及び／又はその低重合体を生成させ、次いでこの生成物を減圧下加熱して所望の重合体になるまで重合反応させることによつて容易に製造される。

なお、かかるポリエステルは、そのテレフタル酸成分の一部を他の二官能性カルボン酸成分で置きかえてもよい。かかるカルボン酸としては、例えばイソフタル酸、フタル酸、ナフタリンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸、*p*-オキシニトキシ安息香酸、*p*-オキシ安息香酸、*p*-オキシ安息香酸の如き二官能性芳香族カルボン酸、セバシン酸、アジピン酸、蒽酸の如き二官能脂肪族カルボン酸、1,4-シクロヘキサジカルボン酸の如き二官能性脂環族カルボン酸等を用いることができる。また、上記グリコール成分の一部を他のグリコール成分で置きかえてもよく、かかるグリコール成分としては、例えばシクロヘキサノー-1,4-ジメタノール、ネオペン

重合体、ポリウレタン及びそれらの変性物が好適である。特に下記一般式



(式中、 $n$ は2～6の整数を示す)

で表わされる繰返単位を主とするポリエステル、具体的にはテレフタル酸を主たる酸成分とし、炭素数2～6のアルケレンジグリコール成分、即ち、エチレンジグリコール、トリメチレンジグリコール、テトラメチレンジグリコール、ペンタメチレンジグリコール及びヘキサメチレンジグリコールから選ばれた少なくとも一種のグリコールを主たるグリコール成分とするポリエステルが好ましい。かかるポリエステルは任意の方法で製造されたものでよく、例えばポリエチレンテレフタレートについて説明すれば、テレフタル酸とエチレンジグリコールとを直接エステル化反応させるか、テレフタル酸メチルの如きテレフタル酸の低級アルキルエステルとエチレンジグリコールとをエステル交換反応させるか、又はテレフタル酸とエチレンオキサイドとを反応させる

タルグリコール、ビスフェノールA、ビスフェノールSの如き脂肪族、脂環族、芳香族のジオール化合物があげられる。

本発明の組成物に配合する導電性粒子としては、炭素、金属等の単体の粒子、酸化錳、酸化亜鉛等の金属酸化物粒子、硫化銅、硫化銅、硫化亜鉛等の金属化合物粒子、及びこれらを酸化チタンその他の粒子にコーティングした粒子等が用いられる。

かかる導電性粒子の配合量は、基体となる重合体100重量部に対して1～10重量部の範囲にすべきである。1重量部より少ないときは後述する強誘電体粒子を最少量併用しても十分な制電性が得られない。また、10重量部より多いときは、紡糸延伸工程での糸切れが顕著になる傾向がある。

上記導電性粒子と併用する強誘電体粒子としては、知ッセル塩  $\text{NaK}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、リン酸二水素カリウム  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 、グアニジン酸アルミニウム六水化物  $\text{NHC}(\text{NH}_2)_3\text{Al}(\text{SO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、硫酸ブリ

シン ( $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{COOH}$ ),  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , チタン酸バリウム  $\text{BaTiO}_3$ , ニオブ酸ナトリウム  $\text{NaNbO}_3$ , ニオブ酸リチウム  $\text{LiNbO}_3$ , タンタル酸リチウム  $\text{LiTaO}_3$ , 硝酸ナトリウム  $\text{NaNO}_3$  等をあげることができる。

かかる導電性粒子の配合量は、基体とする重合体 100 重量部に対して 0.1 ~ 1 重量部の範囲である。0.1 重量部より少ないときは、導電性粒子によるコロナ放電が効率よく生じないため制電効果が得られない。即ち、導電性粒子を 0.1 重量部以上使用することによつて、はじめて導電性粒子によるコロナ放電が効率よく生じ、制電効果を奏することができる。また、1 重量部より多くしても、最早制電効果の向上は認められない。

前記導電性粒子と導電性粒子の重合体への配合には、任意の方法が採用され、また両者は同時に又は任意の順序で添加配合することができる。即ち、重合体の成形が終了するまでの任意の段階、例えばポリエスナルを例にとればその重合反応開始前、重合反応途中、重合

反応終了時であつてまた溶融状態にある時点、粉砕状態、成形（加工）段階等において、両者を同時に又は任意の順序で添加すればよい。また、両者を予め混合してから添加しても、2 倍以上に分割添加しても、両者を予め別々にポリエスナルに配合した後成形前等において混合にもよい。更に、重合反応中期以前に添加するときは、グリコール等の溶媒に分散させて添加してもよい。

なお、本発明の組成物中には、立体障害フェノール系化合物、トリアゾール系化合物の如き耐酸化剤を配合してもよく、こうすることは好ましいことでもある。その他、必要に応じて他の制電剤、着色剤、潤滑剤、その他の添加剤等を配合してもよい。

#### 〈発明の作用効果〉

本発明の組成物は、導電性粒子により、帯電した電荷をコロナ放電によつて中和、除去することができるため、湿度依存性のない優れた制電性を呈し、従来の吸湿水分による過激な制電

の重大欠点である低湿度での制電性能の不足を解消したものである。

本発明の制電性組成物は、制電性が要求される重合体成形品、例えば線維、フィルム、プラスチック成形品等の成形材料として好ましく用いることができる。

#### 〈実施例〉

以下に実施例をあげて本発明を更に詳述する。実施例中の部は重量部を示し、①はオルソクロロフェノール中 35℃で測定した溶液粘度から求めた極限粘度である。

制電性は、得られたフィラメントを細断したメリスス器を常法によつて精製、風乾した後 160℃で 1 分間プリセットし、スタテックネオメーターを使用して 1 kV を印加し、相対湿度 60% 及び 20% において、その反減期を測定した。

紡糸性は、紡糸時の紡糸回数 (回 / 10<sup>5</sup> 分) 及び延伸時のアップ率 (2.5 号巻ポビン 100 本を延伸する際の巻糸切によるロータ巻付回数)

を示した。

#### 実施例 1 ~ 3, 比較例 1 ~ 4 及び参照例

ナレフタル酸ジメチル 100 部、エチレングリコール 70 部及びエスナル交換触媒として酢酸マンガン 0.025 部の混合物を攪拌下加熱して発生するメタノールを留去しながら 90 分間ニエスナル交換させた。次いで安定剤として亜リン酸 0.015 部及び重合触媒として三酸化アンチモン 0.041 部を添加し、285℃に昇温し、系内を減圧に移行して 60 mmHg の減圧下で 30 分間、次いで 0.5 mmHg の高度の減圧下で 80 分間重合反応させて①が略 0.65 のポリニチレンナレフタレートを得るに当つて、第 1 表記載の<sup>②</sup>種及び量の導電性粒子と導電性粒子とを混合終了後添加配合した。

得られた組成物を一旦チップにし、常法に従つて乾燥した後孔径 0.3 mm の紡糸口 48 個を有する紡糸口金を使用して吐出量 80 g/分、紡糸速度 2900 回、捲取速度 15000 回/分で紡

糸した。しかる後温度85℃、倍率3.2倍で延伸して150デール/48フィラメントの組織を得た。この組織の制電性及び製糸性は第1表に示した。

第 1 表

	ポリエステル組成物 (PET 100 部)				制電性		製糸性	
	導電性粒子		強誘電体粒子		60% RH	20% RH	紡糸	延伸
	種類	量 (部)	種類	量 (部)	秒	秒	断糸回数	ラップ率
実施例1	$\text{SnO}_2$ *	5	チタン酸バリウム	0.5	1.2	1.5	0	0.3
比較例1	同上	0.5	同上	0.5	>60	>60	0	0.3
比較例2	同上	5	同上	0.05	>60	>60	0	0.3
比較例3	同上	12	同上	0.5	1.0	1.2	5	3.5
比較例4	なし	—	なし	—	>60	>60	0	0
実施例2	$\text{CuI}$	5	チタン酸バリウム	0.5	1.3	1.4	0	0.3
実施例3	$\text{SnO}_2$ *	5	硝酸ナトリウム	0.5	1.1	1.2	0	0.4
参照例	ドデシルスルホン酸ソーダ3部、PEG (MW2万) 3部				1.3	>60	0	0.3

\*  $\text{TiO}_2$  の表面に  $\text{Sb}$  をドーピングした  $\text{SnO}_2$  をコーティングした粒子

従来技術の界面活性剤のブレンドでは、高濃度での性能は問題ないが、低濃度で効果が減減する（参照例）。しかしながら、本発明による疎水性粒子と強親水性粒子の規定量配合した組成物は、低濃度においても高い親水性値が確保されている（実施例）。

特許出願人 帝人株式会社

代理人 弁理士 前田 純 博

